

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

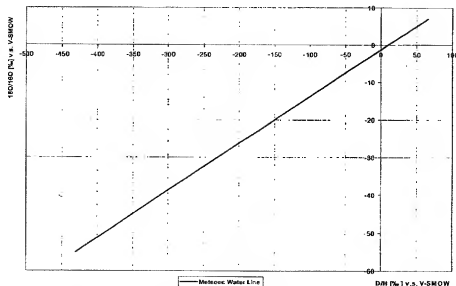
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/058234 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 33/18, 33/02, 27/62
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04646
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Dezember 2002 (19.12.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 00 802.7 11. Januar 2002 (11.01.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (DE/DE); Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BONER, Markus (DE/DE); Hauptstrasse 350, 50169 Kerpen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).
- (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- Veröffentlicht: mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR IDENTIFYING SUBSTANCES, WHICH ARE MARKED WITH DEUTERATED WATER AND WHOSE HYDROGEN AND OXYGEN ISOTOPE RATIOS ARE DETERMINED BY MEANS OF MASS SPECTROSCOPY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR IDENTIFIZIERUNG VON STOFFEN, DIE MIT DEUTERIIERTEM WASSER MARKIERT, UND DEREN WASSERSTOFF- UND SAUERSTOFFISOTOPENVERHÄLTNISSE MASSENSPEKTROSKOPISCH BESTIMMT WERDEN



(57) Abstract: According to the inventive method, water is enriched with deuterium, added to a sample and the ratio D/H to $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ is measured by means of mass spectroscopy. Since the ratio is always constant, even extremely small amounts of marked water can be detected even in the case of very large dilutions.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/058234 A1



- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird Wasser mit Deuterium angereichert, einer Probe zugegeben und eine massenspektroskopische Messung des Verhältnisses D/H zu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ durchgeführt. Da das Verhältnis immer konstant ist, können auch geringste Mengen an markiertem Wasser noch bei sehr grossen Verdünnungen nachgewiesen werden.

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die mit deuteriertem Wasser markiert, und deren Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse massenspektroskopisch bestimmt werden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die mit deuteriertem Wasser markiert sind.

5

Bei Lebensmitteln, Futtermitteln und Arzneimitteln besteht der Bedarf, einen eindeutigen Nachweis über die Herkunft zu haben. So ist es beispielsweise für Reklamationszwecke erforderlich nachzuweisen, von welchem Lieferanten ein Rohstoff geliefert wurde. Umgekehrt wünschen sich Lieferanten die Möglichkeit durch eindeutigen Herkunftsnachweis um sich vor Schadensansprüchen zu schützen, die fälschlicherweise an sie gerichtet wurden. Nach dem Stand der Technik ist es bekannt, die gelieferten Stoffe durch Markierung mit Isotopen zu kennzeichnen. Hierzu werden Substanzen eingesetzt, welche mit den schweren stabilen Isotopen der Bioelemente ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O oder ^2H angereichert sind. Diese stabilen Isotope kommen in der Natur und damit auch in den zu markierenden Stoffen in natürlichen Verteilungsbreiten vor, so daß sehr hohe Konzentrationen der markierten Substanzen zugesetzt werden müssen um eine signifikante Abweichung zu bewirken. Bei der Markierung nach dem Stand der Technik muß auch der Problematik Rechnung getragen werden, daß die Proben, deren Herkunft identifiziert werden soll gegebenenfalls auch verdünnt werden. Dies ist beispielsweise bei Fruchtsäften denkbar. Auch

10

15

20

25

- nach der Verdünnung muß die Konzentration von stabilem Isotop immer noch signifikant über der natürlich vorkommenden Konzentration liegen, damit ein Nachweis über die Herkunft erfolgen kann. Die Folge ist, daß entsprechend hohe Konzentrationen markierter Substanz eingesetzt werden müssen. Dies hat jedoch einen hohen Verbrauch an markierter Substanz und damit verbunden hohe Kosten zur Folge. Weiterhin können insbesondere bei Nahrungsmitteln durch unerwünscht hohe Konzentrationen an markierter Substanz toxische Nebenwirkungen auftreten, die nicht akzeptabel sind. Ist die Verdünnung beliebig hoch, so kann die Markierung gegebenenfalls nicht mehr gemessen werden.
- Es ist daher die Aufgabe der Erfindung ein universelles Verfahren zur Identifizierung von Substanzen zu schaffen, welches kostengünstig ist und bei dem keine toxischen Stoffe eingesetzt werden müssen. Weiterhin soll das Verfahren auch eine Identifizierung ermöglichen, wenn die mit der Markersubstanz versehene Substanz extrem verdünnt worden ist, so daß sich das Vorkommen des stabilen Isotops in der Probe nicht mehr von der natürlichen Konzentration des stabilen Isotops in der Natur unterscheidet.
- Ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 wird die Aufgabe, mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen, erfindungsgemäß gelöst.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, die Herkunft von Stoffen kostengünstig und sehr genau zu bestimmen. Toxische Nebenwirkungen werden ver-

mieden. Weiterhin wird die Zuverlässigkeit der Methode selbst bei extremer Verdünnung der Probe nicht gemindert.

- 5 Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im Folgenden soll die Erfindung beschrieben werden.
Die Figuren zeigen verschiedene Graphen.

- 10 Es zeigt:

Fig.1: Abhängigkeit der ^{18}O -Konzentration von der D-Konzentration in natürlichem Wasser.

- 15 Fig.2: Einfluß der Verdünnung auf die Markierung nach dem Stand der Technik am Beispiel von Fruchtsaft.

Fig.3: Minimale und maximale Bereiche für δ -Werte für natürliche Proben von Wasser, weltweit und regional (Deutschland).

- 20

Tabelle 1: δ -Werte für verschiedene internationale Standardwasser.

- 25 Tabelle 2: Verdünnungsreihe gemäß Figur 2.

Tabelle 3: Prozentuale Häufigkeit von D in Wasser regionaler Herkunft (DE).

- 30 Die Isotopenverhältnisse von H/D und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ für Wasser korrelieren in der Natur. Das heißt in natürlich vorkommendem Wasser ist einer erhöhten Konzentration an D eine höhere Konzentration an O^{18} zugeordnet. Der Zusam-

menhang wird durch die Gesetzmäßigkeit nach Formel 1 beschrieben.

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$$

5

Formel 1

Die in Formel 1 beschriebene Funktion ist eine Gerade und wird als „Meteoric Water Line“ bezeichnet. Auf ihr befinden sich die in der Natur vorkommenden Zusammensetzungen von Wasser bezüglich des Verhältnisses $H/D / ^{18}O/^{16}O$.

Der Graph ist in Figur 1 dargestellt. In ihm ist die Abszisse die Konzentration $^{18}O/^{16}O$ in Promille und die Ordinate die Konzentration H/D in Promille. In Tabelle 1 sind Beispiele für verschiedene Sorten von Wasser gezeigt. In der Spalte „Verbindung“ befinden sich die verschiedenen Wasserproben SMOW, ein Wasserstandard, dessen Verhältnis D/H per Definition auf null gesetzt wird. Darunter sind Abweichungen von SMOW in Promille sowie die Reproduzierbarkeit der massenspektrometrischen Messungen der Verhältnisse D/H angegeben. In Spalte 1 sind weiterhin GISP = Grönlandwasser, Slap = Antarktiswasser und zum Vergleich Wasser aus Jülich. Spalte 2 gibt die relative Häufigkeit von H und D in Atom-% an, und in Spalte 3 ist das Verhältnis δ in Promille. Das Verhältnis δ aus Formel 1 wird massenspektroskopisch gemäß Formel 2 bestimmt. Notwendig ist hier für die exakte Bestimmung der stabilen Isotopenverhältnisse von H/D und $^{18}O/^{16}O$. Hierzu werden vorzugsweise Stabil Isotopen Massenspektrometer (IRMS) eingesetzt.

In Figur 3 sind die Bereiche der zu erwartenden Werte für δ für einige natürliche Proben angegeben. Die Abszisse ist wie in Figur 2 für δ -Werte gegen den Standard SMOW skaliert. Beispielhafte Wasserwerte aus dieser Figur sind in Tabelle 3 angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Nachweis der Herkunft von Stoffen mittels stabiler Isotope kann in der Futtermittel-, Lebensmittel-, und Arzneimittelidentifizierung auch in großtechnischem Maßstab eingesetzt werden. Es ist besonders kostengünstig, da nur sehr geringe Mengen mit Deuterium angereichertem Wasser eingesetzt werden müssen. Eine toxische Belastung der Proben findet nicht statt, da das markierte Wasser insbesondere in den geringen Mengen untoxisch ist. Die Methode ist unanfällig gegen Verdünnungseffekte. Verwenden zwei Hersteller markiertes Wasser verschiedenen Anreicherungsgrades, so kann die Herkunft unterschieden werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

-
1. Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die mit deuteriertem Wasser markiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine Probe des Stoffes, die mit Deuteriumhaltigem Wasser eines bekannten Deuteriumgehaltes versetzt ist einer massenspektroskopischen Untersuchung unterzogen wird, wobei der Gehalt an Deuterium (D), H und an ^{18}O , ^{16}O bestimmt wird und durch Ermitteln des Verhältnisses von Deuterium und ^{18}O verglichen wird, ob das Verhältnis von D/H / $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dem natürlichen Verhältnis abweicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stoff eine Komponente aus der Gruppe Futtermittel, Lebensmittel und Arzneimittel eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stabil Isotop Massenspektrometer eingesetzt wird.

Figur 1:

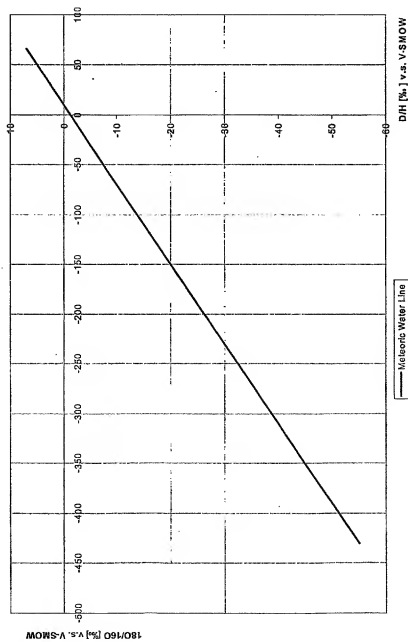


Tabelle 1:

| Wasserarten | relative Häufigkeit in Atom-% | | Stabil Isotopenverhältniswert δ in [‰] v.s. V-SMOW |
|--|-------------------------------|-------------------------|---|
| | ^1H | $\text{D} (^2\text{H})$ | |
| V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) | 99,984424 | 0,015576 | 0 |
| GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) | 99,987382 | 0,012618 | -189,9 |
| V-SLAP (Vienna Standard Light Antarctic Precipitation) | 99,991091 | 0,008909 | -428 |
| Grundwasser Jülich | 99,985222 | 0,014778 | -51,2 |
| Messreproduzierbarkeit bezogen auf SMOW: | 99,984423 | 0,015577 | 0,1 |

Figur 2

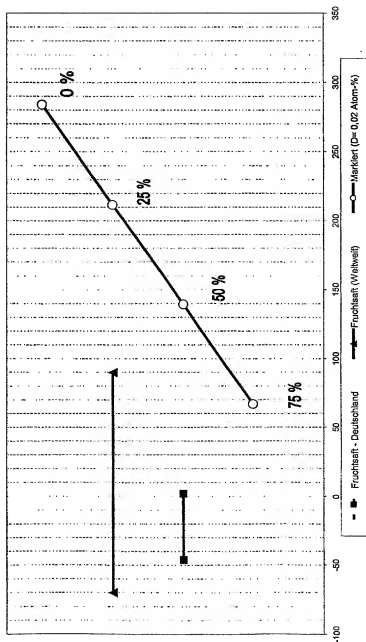


Tabelle 2:

| Zusatz von Wasser in % [δ (D/H) = -30 ‰ v.s. V-SMOW] | Verdünnungseinfluß: δ (D/H) in [‰] v.s. V-SMOW |
|---|--|
| 0 | 284,0 |
| 25 % | 211,8 |
| 50 % | 139,5 |
| 75 % | 67,0 |

Figur 3:

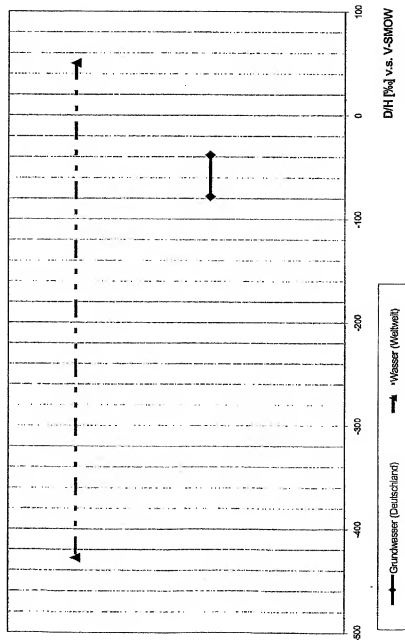


Tabelle 3:

| | δ (D/H) in [‰] v.s. V-SMOW | D in Atom-% |
|----------|-----------------------------------|-------------|
| Cuxhaven | -48,9 | 0,01481 |
| Jülich | -51,2 | 0,01477 |
| Konstanz | -75,9 | 0,01439 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
PCT/DE 02/04646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N33/18 G01N33/02 G01N27/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, EMBASE, INSPEC, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | SCHOELLER D A ET AL: "TOTAL BODY WATER MEASUREMENT IN HUMANS WITH OXYGEN-18 LABELED AND DEUTERIUM LABELED WATER" AMERICAN JOURNAL OF CLINICAL NUTRITION, vol. 33, no. 12, 1980, pages 2686-2693, XP009009038 ISSN: 0002-9165 | 1, 3 |
| Y | the whole document ----- -/- | 2 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2003

Date of mailing of the international search report

06/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klein, M-O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/DE 02/04646

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | ROSSMANN A ET AL: "MULTIELEMENT STABLE ISOTOPE RATIO ANALYSIS OF GLYCEROL TO DETERMINE ITS ORIGIN IN WINE" ZEITSCHRIFT FÜR LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, vol. 207, no. 3, 1998, pages 237-243, XP000982669 ISSN: 1431-4630 | 2 |
| A | the whole document | 3 |
| A | KOZIET J ET AL: "Determination of the oxygen-18 and deuterium content of fruit and vegetable juice water. An European inter-laboratory comparison study" ANALYTICA CHIMICA ACTA 1995 NETHERLANDS, vol. 302, no. 1, 1995, pages 29-37, XP001146618 ISSN: 0003-2670 the whole document | 1-3 |
| A | PUPIN A M ET AL: "Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (Citrus sinensis)." JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 46, no. 4, April 1998 (1998-04), pages 1369-1373, XP001146617 ISSN: 0021-8561 the whole document | 1-3 |
| A | US 5 979 228 A (SMITH BRIAN ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) the whole document | 1-3 |
| A | ROSSMANN A ET AL: "Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany" ZEITSCHRIFT FÜR LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, vol. 208, no. 5-6, 1999, pages 400-407, XP002215533 ISSN: 1431-4630 the whole document | 1-3 |
| A | DUNBAR J ET AL: "OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN FRUIT AND VEGETABLE JUICES" PLANT PHYSIOLOGY (BETHESDA), vol. 72, no. 3, 1983, pages 725-727, XP001147341 ISSN: 0032-0889 the whole document | 1-3 |

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 02/04646

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P, A | WO 02 50560 A (SCHMIDT HANNS-LUDWIG ; FUGANTI CLAUDIO (IT)) 27 June 2002 (2002-06-27) the whole document | 1-3 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

International Application No
PCT/DE 02/04646

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 5979228 | A | 09-11-1999 | NONE | |
| WO 0250560 | A | 27-06-2002 | DE 10136460 A1 AU 3328202 A WO 0250560 A2 | 13-02-2003 01-07-2002 27-06-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/DE 02/04646A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N33/18 G01N33/02 G01N27/62

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, EMBASE, INSPEC, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beiz. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | SCHOELLER D A ET AL: "TOTAL BODY WATER MEASUREMENT IN HUMANS WITH OXYGEN-18 LABELED AND DEUTERIUM LABELED WATER" AMERICAN JOURNAL OF CLINICAL NUTRITION, Bd. 33, Nr. 12, 1980, Seiten 2686-2693, XP009009038 ISSN: 0002-9165 | 1, 3 |
| Y | das ganze Dokument --- -/- | 2 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

B Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

C Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

D Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung oder andere Maßnahmen bezieht

E Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

F Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

G Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

H Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

I Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klein, M-O

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|---------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
| Y | ROSSMANN A ET AL: "MULTIELEMENT STABLE ISOTOPE RATIO ANALYSIS OF GLYCEROL TO DETERMINE ITS ORIGIN IN WINE" ZEITSCHRIFT FÜR LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, Bd. 207, Nr. 3, 1998, Seiten 237-243, XP000982669 ISSN: 1431-4630 | 2 |
| A | das ganze Dokument | 3 |
| A | KOZIET J ET AL: "Determination of the oxygen-18 and deuterium content of fruit and vegetable juice water. An European inter-laboratory comparison study" ANALYTICA CHIMICA ACTA 1995 NETHERLANDS, Bd. 302, Nr. 1, 1995, Seiten 29-37, XP001146618 ISSN: 0003-2670 das ganze Dokument | 1-3 |
| A | PUPIN A M ET AL: "Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (Citrus sinensis)." JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, Bd. 46, Nr. 4, April 1998 (1998-04), Seiten 1369-1373, XP001146617 ISSN: 0021-8561 das ganze Dokument | 1-3 |
| A | US 5 979 228 A (SMITH BRIAN ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) das ganze Dokument | 1-3 |
| A | ROSSMANN A ET AL: "Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany" ZEITSCHRIFT FÜR LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, Bd. 208, Nr. 5-6, 1999, Seiten 400-407, XP002215533 ISSN: 1431-4630 das ganze Dokument | 1-3 |
| A | DUNBAR J ET AL: "OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN FRUIT AND VEGETABLES JUICES" PLANT PHYSIOLOGY (BETHESDA), Bd. 72, Nr. 3, 1983, Seiten 725-727, XP001147341 ISSN: 0032-0889 das ganze Dokument | 1-3 |

-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/04646

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P, A | WO 02 50560 A (SCHMIDT HANNS-LUDWIG ;FUGANTI CLAUDIO (IT)) 27. Juni 2002 (2002-06-27) das ganze Dokument ----- | 1-3 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/DE 02/04646

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| US 5979228 | A | 09-11-1999 | KEINE |
| WO 0250560 | A | 27-06-2002 | DE 10136460 A1 13-02-2003 AU 3328202 A 01-07-2002 WO 0250560 A2 27-06-2002 |